

Requested Patent: JP1111843A
Title: RARE-EARTH PERMANENT MAGNET MATERIAL AND ITS MANUFACTURE ;
Abstracted Patent: JP1111843 ;
Publication Date: 1989-04-28 ;
Inventor(s): OTSUKA TSUTOMU; others: 02 ;
Applicant(s): TOKIN CORP ;
Application Number: JP19870268235 19871026 ;
Priority Number(s): ;
IPC Classification: C22C38/00 ; C22C33/02 ; C22C38/32 ;
Equivalents: JP2654952B2

ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture a rare-earth permanent magnet material improved in workability and working costs and having superior acid resistance by mixing a powdered alloy composed principally of rare-earth elements, Cu, and Fe with a powdered intermetallic compound consisting of rare-earth elements, Fe, and B, compacting the resulting powder mixture in a magnetic field, and then subjecting the green compact to liquid-phase sintering.

CONSTITUTION: A powdered alloy composed principally of one or two kinds among the compounds of $R(Cu_{1-x}Fe_x)$ phase and $R(Cu_{1-y}Fe_y)_2$ phase [where the symbols (x) and (y) stand for ≈ 0.2 , respectively] is mixed with a powdered $R_2Fe_{14}B$ intermetallic compound (where R means rare-earth elements including Y), and the resulting powder mixture is compacted in a magnetic field and then subjected to liquid-phase sintering. At this time, the ratio of the factor of shrinkage on sintering in the direction of magnetic orientation to that in a vertical direction based on the factor of shrinkage on sintering of a green compact in the direction of magnetic orientation is regulated to /FONT

⑫ 公開特許公報(A) 平1-111843

⑪ Int.Cl.⁴C 22 C 38/00
33/02
38/32

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

D-6813-4K
K-7511-4K

⑬ 公開 平成1年(1989)4月28日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 希土類永久磁石材料およびその製造方法

⑮ 特 願 昭62-268235

⑯ 出 願 昭62(1987)10月26日

⑰ 発 明 者 大 塚 努 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内
⑰ 発 明 者 大 柳 浩 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内
⑰ 発 明 者 百 谷 浩 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内
⑰ 出 願 人 東北金属工業株式会社 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号
⑰ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

希土類永久磁石材料およびその製造方法

0 ≤ x, y ≤ 0.2) を主成分とする合金粉末を混合して混合粉末を形成する混合工程と、該混合粉末を磁場中成形して、液相焼結する焼結工程とを有することを特徴とする希土類永久磁石^{材料}の製造方法。

2. 特許請求の範囲

1) $R_2Fe_{14}B$ 金属間化合物(ここで R は、Y を含む希土類元素)を主成分とする R-Fe-Cu-B 系永久磁石において、 $Nd(Cu_{1-x}Fe_x)$, $Nd(Cu_{1-y}Fe_y)_2$ の一種又は二種の化合物(ここで 0 ≤ x, y ≤ 0.2) を主成分とするマトリックス中に上記 $R_2Fe_{14}B$ 相が分散してなることを特徴とする希土類永久磁石。

2) 特許請求の範囲第一項記載の希土類永久磁石において、圧粉体の磁場配向方向の焼結収縮率に対する磁場配向方向と垂直方向との焼結収縮率の比が、80%以上であることを特徴とする希土類永久磁石材料。

3) $R_2Fe_{14}B$ 金属間化合物粉末(ここで R は Y を含む希土類元素を示す)に $R(Cu_{1-x}Fe_x)$, R $(Cu_{1-y}Fe_y)_2$ 相の一種又は二種の化合物(ここで、

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は $R_2T_{14}B$ 金属間化合物を主成分とする R-T-B 系永久磁石に関し、特に焼結体の加工性及び加工コストの改善及び耐酸化性に優れた希土類永久磁石に関する。

〔従来の技術〕

$Nd \cdot Fe \cdot B$ で代表される R-Fe-B 系磁石は、従来より普及してきている Sm-Co 系合金永久磁石に比べ高い磁石特性を有し、かつ、資源的に豊富な、Nd-Fe を主成分としているため、その用途は拡大してきており、Sm-Co 系永久磁石の代替も進行しつつある。

これら希土類永久磁石は、その用途に応じて、様々な形状が製造され、また、その磁場配向方向

も様々であり、中には、リングのラジアル方向へ磁場配向したものもあり、さらにはこのラジアル方向へパルス着磁による多極ラジアル配向品も、特に最近その用途が拡大してきている。

現在、市販されている Sm・Co 系永久磁石では、上記の様々な形状及びラジアル配向された製品を製造するに当り何ら問題がなく量産されている。
〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、Nd・Fe・B 系の磁石を製造する場合、大きな問題がありコスト高となっている。それは Sm・Co 系においては、焼結による圧粉体の収縮率は、全方向に対して等方的であるが、Nd・Fe・B 系ではその収縮率に磁場配向方向をその直角方向でかなり大きな差があり、一般に、磁場配向方向の収縮率に対する磁場配向方向に垂直方向の収縮率は約 60% である。

それ故、圧粉体にてリング状のラジアル配向品を焼結すると焼結体は楕円の形状となり、目的とする円形状の製品が得られないという問題がある。

この対策としてブロック焼結体より切り出した

化による特性劣化及びバラツキが大きく、また磁石より発生する酸化物の飛散等による周辺部品への汚染を引き起こすという欠点を有する。この耐食性の改善に関する文献として特開昭 60-54406 号(J.P.A)や同 60-63903 号等が挙げられる。

これらの文献では、磁石体表面にメッキ、化成皮膜等の耐酸化性皮膜を形成し、その耐食性向上を図ることを目的としている。

しかし、これらの耐酸化性皮膜は、その工程において、多量の水及び水溶液を使用するため、処理工程中に磁石の Nd・Fe 固溶体相が酸化することになり皮膜形成後も内部において酸化が進行し、ふくれ又は皮膜の剥離等を生ずるため耐食性を改善することはできない。

また、水を使用しない方法として、エポキシ等の耐酸化性樹脂 coating 又は最近普及してきたスパッタ、蒸着、イオンプレーティング等の方法による Al, Ni 等の金属皮膜を形成させ耐食性改善を図る乾式メッキ等の方法もある。しかしながら、これらの水を未使用のコーティングにおいても長

りあるいは、あらかじめ目的の寸法よりも大きな楕円形状の焼結体を作製し、センタレス加工を施すという加工コストが高く、また加工屑が多量に生ずる方策をとっていた。

また、焼結時の収縮率等を考慮した上で、あらかじめ金型の形状を楕円形にしておいて、目的とする円形状の焼結体を得ようとする方策も取られているが焼結時の収縮率は、成形体の圧粉密度等にも変化するため、圧粉密度の異なる成形体を作製するためには異なる寸法の金型を使用しなければならずコスト高となり好ましくない。

しかも、ラジアル多極型の成形体を焼結する場合は焼結過程においてこの焼結時の収縮率の差により焼結体に割れが生ずるため事実上、製造することが極めて困難であった。

さらに、この R・Fe・B 系の永久磁石では、もう一点大きな問題点を有している。すなわち、大気中にて極めて酸化し易い R・Fe 固溶体相が、本系磁石の金属組織中に存在するため、磁気回路等の装置に組込んだ場合に、Sm・Co 系磁石に比べ磁石の酸

期使用による皮膜の劣化、使用中又は、製品検査、及び装置への組み込み作業等の取り扱い時に微少な、カケ等により磁石体表面が、大気と接した場合、この部分より磁石組織中の Nd・Fe 固溶体相が、時間と共に著しく酸化し、磁石内部全体に広がっていくため耐食性改善の方策としては適していない。

以上述べたように、いずれの従来の耐食性改善方法においても磁石中に極めて酸化し易い Nd・Fe 固溶体相が存在するため上記した各方策が有する本来の耐食性を本系磁石に付与することは極めて困難であった。

すなわち、本系磁石においてはこの Nd・Fe 固溶体相の耐食性を根本的に改善しなければ十分な耐食性を得ることは不可能である。

尚、この対策として、本系磁石合金に Ni, Cu, Sm, Pb 等の元素を添加することにより本系磁石合金の耐食性を向上させ先に述べた各種耐食性皮膜を本系磁石に coating することにより上記欠点を解決することも可能であるが、従来の方法では、磁石

合金インゴット製作時にこれら元素を添加して得られる合金インゴットを粉碎・成形・焼結するため、本系磁石の磁性相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相へもこれら元素が一緒に拡散してしまい磁石特性を著しく劣化させてしまうため、対策としては適していない。

そこで、本発明の技術的課題は、これら2点の問題点を解決するものであり、従来の $\text{Nd}\cdot\text{Fe}\cdot\text{B}$ 系磁石よりも加工コストの低減できる焼結磁石及び耐食性に優れた希土類永久磁石を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明によれば、 $\text{R}\cdot\text{Fe}\cdot\text{B}$ を主成分とする $\text{R}\cdot\text{T}\cdot\text{B}$ 系合金磁石（ここで R は Y を含む希土類元素、 T は遷移金属を示す。）を粉末冶金法にて製造する方法において、 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 磁性化合物を主成分とする粉末に $\text{R}(\text{Cu}_{1-x}\text{T}_x)\cdot\text{R}(\text{Cu}_{1-y}\text{T}_y)_2$ の一種又は2種（ここで、 $0 \leq x, y \leq 0.2$ ）の化合物を主成分とする合金粉末を混合・成形した粉末成形体を焼結することにより、 $\text{R}(\text{Cu}_{1-x}\text{T}_x)\cdot\text{R}(\text{Cu}_{1-y}\text{T}_y)_2$ の一種又

は二種の化合物にて $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁性相が包まれた希土類永久磁石が得られる。

この得られた焼結磁石は、焼結時の収縮率において、磁場配向方向の収縮率に対する磁場配向方向に垂直な方向の収縮率の比が80%以上であるため、従来の $\text{Nd}\cdot\text{Fe}\cdot\text{B}$ 系磁石に比べ格段に焼結時の収縮率の方向性が緩和されている。それ故、通常の $\text{Sm}\cdot\text{Co}$ 系で用いていた金型によりラジアル配向及びラジアルの多極型成形体を作製し、その圧粉体を通常の $\text{Nd}\cdot\text{Fe}\cdot\text{B}$ 磁石と同様に焼結しても、焼結体の変形が著しく改善され、又焼結時の収縮率の差による焼結体の割れも発生しないため、従来の $\text{Nd}\cdot\text{Fe}\cdot\text{B}$ 系磁石に比べ、加工コストが改善されしかも従来では製造困難とされたラジアル方向への多極配向品の製造も可能となる。

また、さらに本系磁石では $\text{Nd}\cdot\text{Fe}$ 固溶体相をより耐食性に優れた $\text{R}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\cdot\text{R}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_2$ の一種又は二種にて代替しているため、焼結体の耐酸化性が著しく向上する。それ故、通常の Ni, Cr 等の耐酸化性メッキ、樹脂 coating 等の有する本来の

耐食性を本系磁石に付与することが可能となり工業上極めて有益である。ここで本発明における希土類永久磁石において、そのマトリックスを形成する $\text{R}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\cdot\text{R}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_2$ 相の一種又は二種において、 $0 \leq x, y \leq 0.2$ としたのは、0.2以上では本発明の目的とする $\text{R}(\text{CuFe})\cdot\text{R}(\text{CuFe})_2$ 相ではなく他の相となったり、また過剰の Fe は焼結体中に Fe 相として残留し、磁石特性を著しく劣化させるため、 $0 \leq x, y \leq 0.2$ とする必要がある。

また、本系磁石において、圧粉体の焼結時における磁場配向方向の収縮率に対する磁場配向方向と垂直の方向の収縮率の比を80%以上としたのは、80%より小さい領域では、焼結体の変形が著しく加工コストの低減ができずまた収縮率の差による焼結体の割れ等を生ずるため、本発明の目的に沿わないためである。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

<実施例-1>

純度95%以上の $\text{Nd}\cdot\text{Fe}\cdot\text{B}$ を用い、 Ar 雰囲気中にて高周波加熱により、 $28\text{Nd}\cdot 1.0\text{B}\cdot\text{Fe}$ 42 (wt%) の組成を有する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を主相とする ingot を得た。この ingot を粗粉碎し、得られた粗粉末をⅠ材とした。

次に、上記と同等の $\text{Nd}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Cu}\cdot\text{B}$ を用いて、 $61.3\text{Nd}\cdot 3.77\text{Cu}\cdot 1.0\text{B}$ 、 $61.5\text{Nd}\cdot 3.57\text{Cu}\cdot 1.7\text{Fe}\cdot 1.0\text{B}$ 、 $61.6\text{Nd}\cdot 3.41\text{Cu}\cdot 3.3\text{Fe}\cdot 1.0\text{B}$ 、 $61.8\text{Nd}\cdot 3.22\text{Cu}\cdot 5.0\text{Fe}\cdot 1.0\text{B}$ 、 $61.9\text{Nd}\cdot 3.04\text{Cu}\cdot 6.7\text{Fe}\cdot 1.0\text{B}$ 、 $62\text{Nd}\cdot 2.86\text{Cu}\cdot 8.4\text{Fe}\cdot 1.0\text{B}$ （いずれも wt%、 Fe/Cu の比はおのおの $0/1, 0.05/0.95$ 、 $0.1/0.9, 0.15/0.85, 0.2/0.8, 0.25/0.75$ ）の組成を有する6種類の粗粉末（Ⅱ材）を得た。

そして、秤量はⅠ材は85wt%とし残部15wt%はⅡ材の1種とし6種類の混合秤量した粗粉末を得た。

次に、これら粗粉末をおのおのボールミルを用い平均粒径約4 μm に湿式粉碎し、微粉末を得た。次に得られた微粉末を20 KOe の磁界中 $1.0\text{ton}/\text{cm}^2$ で成形し、圧粉体を得た。これら圧粉体を1000

～1150℃で、0～4 hr Ar 中焼結した。そして得られた焼結体を500～900℃で1～5 hr 加熱した後急冷した。

第1図にこれら焼結体の中で、最も高い磁石特性を示す。第1図より、Ⅱ材のNd・Cu・Fe・B粉末のFe/Cuの比が0/1～0.2/0.8の間では高い磁石特性を示すことがわかる。

<実施例-2>

実施例-1で得られたⅠ材に実施例-1で得られたⅡ材の中で、61.3Nd・37.7Cu・1.0Bの組成を有する粉末を15 wt%添加し混合した。

この粉末を実施例-1と同様にして微粉末を得た。

次にこの微粉末を15 KOeの磁界中にて、ラジアル配向となるようφ20×10の円柱状の成形体を得た。また同粉末を100 KOeのパルス着磁中6極のラジアル多極型のφ20×φ12×10の寸法を有する成形体を得た。

次に実施例-1の比較材である32Nd・1.0B・Fe balの組成を有する微粉末を用いて、上記と同様

の寸法のラジアル配向を有する成形体、及び6極の多極型ラジアル配向を有する成形体を得た。

そしてこれら圧粉体を1100℃で2時間 Ar 中焼結した。

これら焼結体に対し、その収縮率測定及び外観の観察を行った。

その結果を第1表に示す。

以下余白

第1表

成形体の条件	収 縮 率 (%)		外 観
	磁場配向方向に垂直方向(a)	磁場配向方向(c)	
φ20×10ラジアル配向品	16.8	18.2	形状：ほぼ円形 外観：異常なし
φ20×φ12×106極ラジアル配向品	—	—	形状：ほぼ円形 外観：異常なし
φ20×10ラジアル配向品	15.5	25.1	形状：楕円形 外観：異常なし
φ20×φ12×106極ラジアル配向品	—	—	形状：外周が凸凹の面を有している 外観：ヒビが多数認められる
	本 発 明		比 較 例

以下余白

第1表より本発明による磁石焼結体は、配向方向とその垂直方向での収縮率の差も小さく焼結体の変形も小さい。また多極型ラジアル配向品においては比較例は、焼結体に割れが生じているが、本発明による焼結体磁石は、割れと生じておらずまた、焼結体の変形も小さかった。

すなわち本発明による永久磁石は、加工しろが小さいため加工コストが低減でき、しかも従来のNd・Fe・B系磁石では製造困難とされた多極型ラジアル配向品の製造も極めて容易であることがわかる。

<実施例-3>

実施例-1で得られた焼結体に対し、Cu下地メッキを施した電解Niメッキ、及び有色クロメート処理を施した。また比較例として、32Nd・1.0B・Fe balの組成を有するingotを実施例-1と同様に高周波溶解により得た。

次に実施例-1と同様に粗粉碎、微粉碎・磁場中成形、焼結、熱処理を施して焼結体を得た。そしてこの焼結体の上に上記と同様の表面処理を施し、

比較材とした。これら表面処理の膜厚を測定したところ2～25 μm であった。

これら各試験片を、60℃×90%の恒温恒湿試験を300 hr加えた。

その結果を第2表に示す。

第2表

加えたⅡ材の粉末組成(wt%)	Niメッキ	有色クロマト
61.3Nd・37.7Cu・1.0B	◎	△
61.3Nd・35.7Cu・1.7Cu・1.0B	◎	○
62Nd・34.1Cu・3.3Fe・1.0B	◎	○
61.8Nd・32.2Cu・5.0Fe・1.0B	◎	○
61.9Nd・30.4Cu・6.7Fe・1.0B	◎	○
比較例32Nd・1.0B・Fe bal	×	×

◎…変化なし

○…エッジ等にわずかな赤さび

△…表面に斑点状の白い酸化物又は赤さび

×…全面に赤さびと白い酸化物及び膜のハクリ

以下余白

易となる。また本系磁石は、従来のNd・Fe・B系磁石に比べ耐食性が著しく向上しているため、Ni等の耐酸化性メッキ、化成被膜、耐酸化性樹脂coating等の有する本来の耐食性を付与することが可能となる。

以上Nd・Fe・B系についてのみ述べたが、Yを含めた希土類元素(R)・Fe・B系合金についても同様の効果が期待できることは容易に推察できるところである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1の実施例における $\text{Nd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}$ ($x=0\sim0.25$)の粉末を混合して得られた焼結体のFeの置換量と、磁石特性の関係を示したものである。

第2表より、本発明の磁石は、従来のNd・Fe・B系磁石に比べ著しく耐食性に優れていることがわかる。

〔発明の効果〕

以上の説明のとおり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を主相とする粉末に、 $\text{Nd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)$ 又は $\text{Nd}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_2$ (ただし、 $0\leq x, y\leq 0.2$)の一種以上の相を主相とする粉末を混合し、従来通りの粉末冶金法により製造された焼結体磁石は、 $\text{Nd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)$ 、又は $\text{Nd}(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_2$ 相の一種以上の相の一種以上の相をマトリックス中に、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が分散した組織を有している。

この焼結体磁石は磁石特性に優れているだけでなく、焼結時の収縮率に関し、従来のNd・Fe・B系磁石に比べ磁場配向方向とその直角方向の収縮率の差が著しく小さいため、ラジアル配向品等の収縮率の差による変形を小さくでき加工しるを小さくでき加工コストの低減が実現できる。また従来のNd・Fe・Bでは、製造困難とされていた多極型ラジアル配向品についても本系磁石では、製造が容

第1図

